

Электронный архив УГЛТУ

ной смолы почти в 2 раза при сохранении физико-механических показателей ДВП.

Библиографический список

1. Проклейка изоляционных древесноволокнистых плит сульфатным мылом: Реф.информ.//ВНИПИЭИлеспрот. Целлюлоза, бумага и картон. 1974. № 30. С. 3.
2. А.с.859192(СССР). Гидрофобизатор/Г.И.Царев, В.Б.Некрасова, Д.Ю.Будалов, В.Е.Ковалев. Оpubл. в Б.И. 1981. № 32.
3. А.с.816741 (СССР). Состав для обработки древесноволокнистых плит/Г.И.Царев, В.Б.Некрасова, И.В.Лебедева. Оpubл. в Б.И. 1981. № 12.
4. А.с.791553 (СССР). Состав для обработки древесноволокнистых плит/Г.И.Царев, В.Б.Некрасова, В.Е.Ковалев, И.В.Лебедева. Оpubл. в Б.И. 1980. № 48.
5. Переработка сульфатного и сульфитного щелоков/Б.Д.Богомолов, С.А.Сапожников, О.М.Соколов и др. М.:Лесн. пром-сть, 1989. С. 85.

Материал поступил в
редколлегия 31.01.91.

УДК 678.32

В.А.Самойлов, А.Д.Синегибская,
Т.А.Донская, П.Я.Старожицкий
(Братский индустриальный инсти-
тут)

ПРИМЕНЕНИЕ ТАЛЛОВОГО ЛИГНИНА В СОСТАВЕ СВЯЗУЮЩЕГО ДЛЯ ТВЕРДЫХ ДРЕВЕСНОВОЛОКНИСТЫХ ПЛИТ

Исследована возможность модификации фенолформальдегидной смолы СФЖ-3013 талловым лигнином омыленным. Изучено влияние соотношения реагентов, расхода клеевой композиции и её pH на физико-механические показатели ДВП. Твердые ДВП, проклеенные модифицированным связующим, имеют хорошие физико-механические показатели и отвечают требованиям ГОСТ 4598-86.

Известны работы по использованию сульфатного лигнина в качестве проклеивающего материала при получении твёрдых ДВП [1-3].

Сульфатный лигнин в состав связующего для ДВП вводят на стадии конденсации в качестве модификатора фенолоформальдегидных смол. Соколова Н.Н. и др. разработали способ модификации фенолоформальдегидной смолы сульфатным лигнином, талловым лигнином и шлам-лигнином [4, 5]. Полученные смолы содержали более низкий процент свободных фенола и формальдегида, чем фенолоформальдегидные смолы, выпускаемые промышленностью.

Применение талловых продуктов для изготовления сверхтвёрдых ДВП показано Царёвым Г.И. и Некрасовой В.Б. [1].

По нашему мнению, обзор работ по использованию талловых продуктов и сульфатного лигнина в производстве ДВП предполагает возможность применения для этих целей таллового лигнина, который представляет собой дисперсную систему из сульфатного лигнина, таллового масла, воды и неорганических сульфатов.

Талловый лигнин является побочным продуктом производства сульфатной целлюлозы. Ежегодно на сульфатно-целлюлозных заводах страны образуется более 20 тыс.т таллового лигнина. На Братском ЛПК не находит широкого и квалифицированного применения 12 тыс.т таллового лигнина.

Большим преимуществом применения таллового лигнина в составе ДВП является его сравнительная дешевизна, нетоксичность и возможность использования на заводе ДВП, который непосредственно входит в состав Братского ЛПК. Одновременно решаются вопросы комплексного использования древесины, улучшения гигиенических условий труда в производстве ДВП.

Состав таллового лигнина, по данным СИБНИИЦа [5], колеблется в широких пределах. В состав таллового лигнина входят (мас.%): сумма смоляных кислот и высших жирных кислот - 28,6...63,0; лигнин - 4,0...26,0; минеральные вещества - 1,6...22,2; влага - 20,4...52,3. Кислотное число - 51,2...98,9 мг КОН /г; число омыления - 66,9...129,1.

В наших исследованиях был использован талловый лигнин следующего состава (мас.%): сумма смоляных кислот и высших жирных кислот - 28; лигнин - 24; минеральные вещества - 12; влага - 36. Кислотное число-76 мг КОН/г; число омыления-115.

Смоляные кислоты и высшие жирные кислоты, входящие в

состав таллового лигнина, при взаимодействии со щёлочью образуют соответствующие натриевые соли. Талловый лигнин, омыленный щёлочью, хорошо растворяется в воде.

В наших экспериментах было исследовано омыление таллового лигнина с различными массовыми долями сухого остатка в водных растворах едкого натра с концентрацией от I до 5%. Одновременно в предварительных опытах изучалось влияние температуры от 20 до 100°C на процесс омыления и получения однородного 40...45%-го таллового лигнина омыленного. Продолжительность процесса изменялась от 10 до 60 мин.

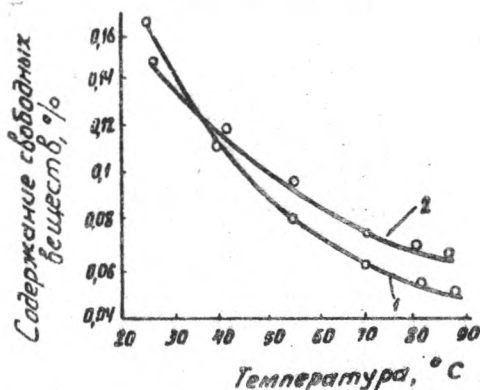
В результате проведенных экспериментов было установлено, что можно рекомендовать следующий технологический режим омыления таллового лигнина: температура - 80...90°C, продолжительность - 20...30 мин, концентрация водного раствора едкого натра - 3...4% (в зависимости от кислотного числа таллового лигнина).

Омыленный талловый лигнин использовали для приготовления клеевых композиций со смолой СФЖ-3013. Из литературных данных [6] следует, что смоляные кислоты, входящие в состав таллового лигнина, могут взаимодействовать с формальдегидом и оксibenзиловыми спиртами. На основании этих данных можно было ожидать уменьшения в клеевых композициях массовых долей свободного фенола и формальдегида по сравнению с таковыми в чистой смоле СФЖ-3013.

Клеевые композиции готовили при перемешивании путем замены смолы СФЖ-3013 от 5 до 25% талловым лигнином омыленным (ТЛО). Исследование влияния температуры и продолжительности перемешивания на физико-химические свойства композиций было проведено на клеевой композиции следующего состава: 85% 40%-го раствора СФЖ-3013 и 15% 40%-го водного раствора ТЛО.

С повышением температуры в композициях уменьшаются массовые доли свободных фенола и формальдегида и наименьшее их значение достигается при температуре 80°C (рисунк). Дальнейшее повышение температуры нецелесообразно из-за значительного повышения вязкости композиции и ухудшения её технологических свойств.

Время перемешивания (в выбранных интервалах 20...30 мин) существенно не сказывается на содержании свободных фенола и формальдегида в композиции. На основании проведенных экспери-



Зависимость содержания свободных фенола (1) и формальдегида (2) от температуры

ментов были предложены следующие оптимальные условия приготовления клеевых композиций: температура смешивания смолы СФЖ-3013 и ТЛО — 70...80°C, продолжительность — 20...30 мин.

Физико-химические свойства клеевых композиций, полученных при выбранных технологических условиях, приведены в табл. I.

Таблица I

Физико-химические свойства клеевых композиций

| Показатели | ГОСТ 20907-75 | Смола СФЖ- 3013 | Соотношение смолы СФЖ-3013 и омыленного таллового лигнина | | | | |
|----------------------------------|------------------|-----------------------|--|-------|-------|-------|-------|
| | | | 95:5 | 90:10 | 85:15 | 80:20 | 75:25 |
| Массовая доля, %: | | | | | | | |
| абсолютно сухого вещества | 39...43 | 41,2 42,0 | 41,9 | 41,8 | 42,1 | 42,3 | |
| свободного фенола | 0,18 | 0,16 0,13 | 0,11 | 0,09 | 0,07 | 0,07 | |
| свободного формальдегида | 0,18 | 0,15 0,12 | 0,10 | 0,08 | 0,06 | 0,06 | |
| щелочи | 4,5... 5,5 | 4,90 4,70 | 4,50 | 4,50 | 4,80 | 4,90 | |
| бромлируемых веществ | 11...15 | 14,2 14,6 | 14,3 | 14,9 | 15,0 | 14,9 | |
| Вязкость по вискозиметру ВЗ-4, с | 40...130 | 75 83 | 87 | 92 | 95 | 112 | |

С повышением массовой доли ТЛО в смоле СФЖ-3013 наблюдаются снижение массовых долей свободных фенола и формальдегида и повышение вязкости клеевой композиции. Жизнеспособность

исследуемых клеевых композиций колеблется от одного до двух месяцев и зависит от исходной вязкости и массовой доли ТЛО.

Установлено, что замена до 15% смолы СФЖ-3013 на ТЛО вполне возможна, так как показатели получаемых при этом клеевых композиций полностью удовлетворяют требованиям ГОСТ 20907-75 на "Смолы жидкие фенолоформальдегидные" для производства ДВП.

В предварительных опытах клеевые композиции применялись в производстве твердых древесноволокнистых плит в соответствии с технологическим регламентом завода ДВП Братского ЛПК. При этом была выявлена определенная зависимость физико-механических показателей ДВП от состава, расхода клеевой композиции, а также от pH проклеиваемой древесной массы. С целью окончательного определения оптимальной технологии проклейки было использовано трёхфакторное математическое планирование эксперимента по методу БОКС-3.

За постоянные факторы эксперимента принимались степень размола древесной массы 22 ДС, её концентрация - 4%, концентрация клеевой композиции - 8%; ДВП прессовались при постоянной температуре 185°C в две фазы: отжим влажной плиты (давление прессования 27 МПа, продолжительность - 15 с); сушка (давление прессования 5 МПа, продолжительность - 33 с). Закалка производилась в камерах закаливания при температуре 155°C в течение 3 ч. За переменные факторы приняты массовая доля ТЛО в клеевой композиции ($X_1, \%$), расход клеевой композиции к абсолютно сухому волокну ($X_2, \%$) и pH древесноволокнистой массы (X_3).

В табл.2 приведены кодированные значения указанных переменных факторов (x_1, x_2 и x_3) для каждого опыта, соответствующие натуральные значения (X_1, X_2 и X_3), средние результаты измерений предела прочности при изгибе ($U_1, \text{МПа}$), разбухания по толщине за 24 ч ($U_2, \%$) и плотности ($U_3, \text{кг/м}^3$), которые приняты как выходные показатели эксперимента в соответствии с ГОСТ 4598-86 для твердых ДВП марки Т с необлагороженной поверхностью.

Для каждого опыта прессовались 4 плиты. Отбор и подготовка образцов, определение физико-химических свойств полученных ДВП производились по ГОСТ 19592-80. Во всех опытах были получены плиты толщиной $3,2 \pm 0,3 \text{ мм}$, плотность 950...1000 кг/м^3 , влажностью 5...8%.

Таблица 2

Математические натуральные значения переменных
и результаты наблюдений

| Математический план | | | Натуральные значения переменных | | | Результаты наблюдений (среднее по четырём наблюдениям) | | |
|---------------------|-------|-------|---------------------------------|-------|-------|---|-------|-------|
| x_1 | x_2 | x_3 | X_1 | X_2 | X_3 | y_1 | y_2 | y_3 |
| -I | -I | -I | 5 | 0,3 | 3,0 | 44,5 | 17,5 | 982 |
| +I | -I | -I | 25 | 0,3 | 3,0 | 49,8 | 13,8 | 1001 |
| -I | +I | -I | 5 | 1,1 | 3,0 | 48,4 | 16,2 | 950 |
| -I | -I | +I | 5 | 0,3 | 6,0 | 46,8 | 16,0 | 972 |
| +I | +I | -I | 25 | 1,1 | 3,0 | 52,5 | 11,6 | 969 |
| +I | -I | +I | 25 | 0,3 | 6,0 | 43,8 | 18,2 | 990 |
| -I | +I | +I | 5 | 1,1 | 6,0 | 50,4 | 15,4 | 989 |
| +I | +I | +I | 25 | 1,1 | 6,0 | 48,4 | 14,8 | 984 |
| -I | 0 | 0 | 5 | 0,7 | 4,5 | 49,8 | 16,7 | 976 |
| +I | 0 | 0 | 25 | 0,7 | 4,5 | 50,8 | 12,5 | 954 |
| 0 | -I | 0 | 15 | 0,3 | 4,5 | 50,9 | 16,7 | 967 |
| 0 | +I | 0 | 15 | 1,1 | 4,5 | 55,0 | 14,3 | 968 |
| 0 | 0 | -I | 15 | 0,7 | 3,0 | 52,4 | 15,4 | 978 |
| 0 | 0 | +I | 15 | 0,7 | 6,0 | 49,5 | 17,4 | 982 |

Обработка результатов эксперимента производилась по методу наименьших квадратов на ЭЭМ "Напри-4". Были получены следующие уравнения регрессии (для натуральных значений переменных):

$$y_1 = 53 + 1,89x_2 - 0,87x_3 - 2,79x_1^2 - 2,14x_3^2 - 1,8x_1x_3,$$

$$y_2 = 15,5 - 1,09x_1 - 0,99x_2 + 0,73x_3 - 0,94x_1^2 + 0,86x_3^2 + 1,24x_1x_3.$$

Подтверждена адекватность полученных уравнений регрессии по критерию Фишера. Корреляционные отношения для уравнений равны соответственно 0,98 и 0,95. Ошибки описания уравнениями результатов измерений не превышают 2%, а в среднем для всей серии опытов - 1%.

Полученные уравнения регрессии были использованы для построения семейств однофакторных зависимостей изучаемых показателей от каждого из рассматриваемых факторов при различных

фиксированных значениях остальных факторов в выбранном диапазоне их варьирования.

Рассмотрение графиков этих зависимостей позволяет сделать вывод, что оптимальная массовая доля ТЛО в клеевой композиции составляет 15%. При увеличении расхода клеевой композиции наблюдаются заметное повышение предела прочности на изгиб и снижение разбухания. С увеличением массовой доли ТЛО в клеевой композиции наблюдается снижение разбухания ДВП, что подтверждает предположение, что талловый лигнин обладает гидрофобными свойствами. Повышение pH древесноволокнистой массы более 4,5 снижает предел прочности на изгиб и увеличивает разбухание. Оптимальные значения переменных определялись на ЭВМ методом перебора всех возможных сочетаний значений переменных в области от -1 до +1 с шагом 0,2.

Максимальное значение предела прочности на изгиб, равное 53 МПа, получено для уравнения регрессии в раскодированном виде при массовой доле ТЛО в клеевой композиции 15%, при её расходе к абсолютно сухому волокну 0,7% и при pH древесноволокнистой массы 4,5. Разбухание ДВП в этом случае составляет 15,4%, что не соответствует требованиям ГОСТ 4598-86. Минимальный показатель разбухания ДВП был получен при массовой доле ТЛО в клеевой композиции 25%, при расходе клеевой композиции 1,1% и при значении pH древесноволокнистой массы 4,5.

Выводы 1. Выбраны оптимальные условия приготовления модифицированного связующего для ДВП на основе смолы СФЖ-3013 и таллового лигнина омыленного.

2. Модификация готовой смолы СФЖ-3013 талловым лигнином омыленным приводит к некоторому снижению массовых долей свободных формальдегида и фенола в составе клеевой композиции.

3. Методом оптимального планирования эксперимента определено влияние на физико-механические показатели ДВП состава клеевой композиции, ее расхода к абсолютно сухому волокну и pH древесноволокнистой массы.

4. Физико-механические показатели полученных ДВП отвечают требованиям ГОСТ 4598-86. Следовательно, композиции на основе смолы СФЖ-3013 и таллового лигнина омыленного могут быть рекомендованы для получения ДВП.

Библиографический список

1. Царев Г.И., Некрасова В.Б. Побочные продукты производства сульфатной целлюлозы и их использование при получении древесных плит: Обзор.информ.//ВНИПИЭИлеспром. Лесохимия и подсочка. 1985. Вып.3. С. 26-27.

2. А.с.501886(СССР). Способ облицовки древесных плит/ В.К.Цал, Н.С.Демченко, М.А.Иванов и др.Опубл. в Б.И. 1976, № 5.

3. А.с.520260(СССР). Преес-масса/А.П.Шishкина, Г.И.Царев, В.Д.Видонова и др. Опубл.в Б.И., 1976, № 25.

4. Соколова А.А., Жданова Р.С. и др. Твердые древесно-волокнистые плиты на фенолоформальдегидных смолах: Экспресс-информ. 1982. Вып.7.

5. Получение смол на основе технических лигнинов и применение их в производстве древесноволокнистых плит/Соколова А.А., Жданова Р.С., Шулепина Н.А., Битанова В.М.: Тез.докл. Всесоюз.науч.-техн.конф."Исследования и комплексное использование побочных продуктов сульфатно-целлюлозного производства". Архангельск, 1983. С. 38-39.

6. Славянский А.К., Медников Ф.А. Технология лесохимических производств. М:Гослесбумиздат, 1962. С. 205.

Материал поступил в
редколлегия 31.01.91.